

ICP-MS/MS-TEKNIIKAN HYÖDYNTÄMINEN NANOHIUKKASANALYYSISSÄ

Ville Martikainen

Kandidaatintutkielma

2020

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

Sisällysluettelo

1. JOHDANTO	3
2. NANOHIUKKASET	4
2.1. Määritelmä	4
2.2. Nanomateriaalien mahdollisuudet ja riskit	5
2.3. Analyysimenetelmät	6
3. ICP-MS TOIMINTAPERIAATE	7
3.1. Komponentit	8
3.1.1 Näytteensyöttö, soihtu ja rajapinta	8
3.1.2 Ionioptiikka, massa-analysaattorit, CRC-yksikkö ja detektori	9
3.2 Yhdistetyt tekniikat	11
4. ICP-MS/MS	12
4.1. Mittalaitteen erityispiirteet nanohiukkasanalyysissä	12
4.2 Käytetyt kaasut	13
5. NANOHIUKKASTEN KARAKTERISOINTI ICP-MS/MS-TEKNIIKALLA	16
5.1. Ympäristönäytteiden analysoiminen ICP-MS/MS-tekniikalla	22
6. YHTEENVETO	26
7. KIRJALLISUUSVIITTEET	27

1. JOHDANTO

Nanohiukkasten lisääntynyt käyttö kuluttajatuotteissa on nostanut erilaisten nanohiukkasten määrää ympäristössä. Tämän seurauksena ihmiset sekä eliöt näissä ympäristöissä altistuvat nanohiukkasille yhä kasvavissa määrin.¹ Nanohiukkasten vaikutuksia ympäristöön sekä eliöihin ei ole vielä tutkittu tarpeeksi, ja osasyyn tähän on monimutkaisten näytematriisien aiheuttamat ongelmat tutkittaessa nanohiukkasia erilaisilla mittausmenetelmillä.²

Induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometri (ICP-MS) on mittauslaite, jolla on onnistuttu karakterisoida nanohiukkasia erilaisista näytteistä.³ Nanohiukkasten määrittäminen ympäristönäytteistä ja kuluttajatuotteista on kuitenkin osoittautunut suureksi haasteeksi, sillä näytteistä ei saada poistettua kaikkia häiritseviä alkuaineita tai yhdisteitä esikäsittelyssä. Tämä aiheuttaa mittauksissa erilaisia spektraalisia häiriöitä, jotka estävät tarkkojen mittautulosten saamisen.⁴ ICP-MS-tekniikan yhteydessä on hyödynnetty erilaisia menetelmiä häiriöiden minimoimiseksi, mutta varmaa menetelmää ympäristönäytteiden tai kuluttajatuotteiden analysointiin ei ole vielä löydetty.

Induktiivisesti kytketty plasma tandem massaspektrometri (ICP-MS/MS) on suhteellisen uusi laitteisto, jonka avulla näytteiden sisältämät häiritsevät alkuaineet ja yhdisteet voidaan erotella tehokkaasti esikäsittelyn jälkeenkin. Laitteiston ilmestyttyä vuonna 2012, ICP-MS/MS on ollut osana monia erilaisia tutkimuksia liittyen nanohiukkasanalyysiin.^{5 6} Laitteiston kehitys on antanut tutkijoille yhä enemmän työkaluja häiriövapaiden mittausten suorittamiseen, sekä mahdollisuuden suorittaa kvantitatiivisia nanohiukkasten määrittämiä ympäristönäytteistä ja kuluttajatuotteista.^{7,8}

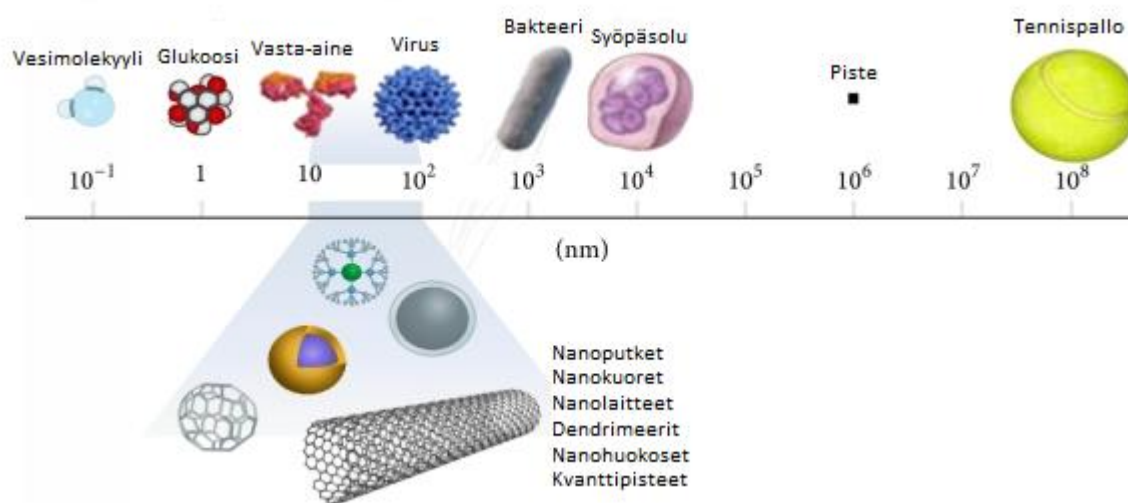
Tässä tutkielmassa luodaan lyhyt katsaus nanohiukkasiin sekä nykypäivän menetelmiin, joilla nanohiukkasia voidaan karakterisoida. Työssä esitetään myös ICP-MS-yksikön toimintaperiaate, siihen kuuluvat tärkeimmät komponentit sekä miten ICP-MS/MS eroaa tavallisesta ICP-MS-yksiköstä. Lopuksi työssä arvioidaan ICP-MS/MS-tekniikan potentiaalia nanohiukkasanalyseissa.

2. NANOHIUKKASET

Nanohiukkasten suuri pinta-ala verrattuna tilavuuteen, korkea reaktiivisuus sekä monipuoliset ominaisuudet tekevät nanohiukkasista mielenkiintoisen tutkimuskohteen. Bulkkimateriaalien fysikaaliset ominaisuudet eivät riipu niiden koosta tai muodosta, mutta nanoskaalassa materiaalin koko, morfologinen alarakenne sekä muoto vaikuttavat materiaalin biologisiin, kemiallisiin sekä fysikaalisiin ominaisuuksiin. Nanoskaalassa materiaalit käyttäytyvät eri tavalla kuin makroskaalassa. Esimerkiksi alumiinista tulee räjähdysherkkä aine ja sulamispisteet kullalla sekä hopealla muuttuvat huomattavasti. Lisäksi hopea saa nanoskaalassa aivan uuden antibakteerisen ominaisuuden.⁹

2.1. Määritelmä

Kreikkalainen sana ”nano” tarkoittaa suomeksi kääpiötä, ja se on myös SI-järjestelmän kerrannaisyksikön etuliite, joka tarkoittaa miljardisosaa (10^{-9}). Euroopan unioni hyväksyi määritelmän nanomateriaalille vuonna 2011. ”Nanomateriaali” tarkoittaa luonnollista materiaalia, sivutuotemateriaalia tai valmistettua materiaalia, joka sisältää hiukkasia joko vapaina, agglomeroituneina tai aggregoituneina ja jonka hiukkasista vähintään 50 prosenttia lukumääräperusteisen kokojakauman mukaisesti on kooltaan 1–100 nm tai jonka ulkomitoista yksi tai useampi on 1–100 nm.”¹⁰ Kuvassa 1. on havainnollistettu nanohiukkasten kokoa mikro- ja makrokoon kappaleisiin.



Kuva 1. Nanohiukkasten koko suhteessa muihin mikro- ja makroskaalan kappaleisiin.

(muokattu)¹¹

2.2. Nanomateriaalien mahdollisuudet ja riskit

Nanohiukkasten fysiokemiallisten ominaisuuksien vuoksi niillä on useita eri käyttökohteita biolääketieteessä, bioteknologiassa, sensoreissa ja kuluttajatuotteissa. Toisaalta on myös kasvava huolenaihe siitä, että nanohiukkasten lisääntynyt käyttö edistää niiden pääsyä ympäristöön sekä ravintoketjuun.¹² Nanoyhdisteitä valmistetaan nykyään sekä biologisilla menetelmillä että synteettisesti. Bionanohiukkasia on tutkittu biolääketieteessä antimikrobisissa sovelluksissa, kuvantamisessa sekä lääkkeiden kuljetuksessa ihmiskehossa. Ympäristöalalla bionanohiukkasia on tutkittu erilaisten epäpuhtauksien biopuhdistuksessa, veden puhdistuksessa sekä puhtaan energian tuotannossa.¹³

Synteettisesti valmistettuja nanohiukkasia kuten titaanidioksidi TiO_2 käytetään useasti kuluttajatuotteissa. Titaanidioksidiä käytetään pääasiassa väriaineena sen kirkkauden, korkean taitekertoimen ja värinmuutoskestävyyden takia. Titaanidioksidin käyttökohteita ovat esimerkiksi erilaiset maalit, kiilteet, muovit, paperit, kuidut, ruokatuotteet, lääkkeet, kosmetiikkatuotteet sekä hammastahnat. Titaanidioksidin laajamittaisen käytön seurauksena ihminen altistuu monelle nanomittakaavan TiO_2 -lähteelle, ja titaanidioksidin pääsy ympäristöön, kuten ilmaan, veteen ja maaperään, helpottuu.¹ TiO_2 -nanohiukkasten myrkyllisyydestä on useita tutkimuksia, joiden mukaan altistuminen näille hiukkasille aiheuttaa ihmisessä solukuolemaa sekä DNA-, kudoksen- ja soluvaurioita. Mahdollisia vaikutuksia vesieliöihin ja meren ravintoketjuihin, erityisesti leviin ja eläinplanktoniin, ei tosin ole vielä tutkittu perusteellisesti.¹⁴

Euroopan komission toisen nanomateriaaleja koskevan sääntelykatsauksen mukaan synteettinen amorfinen piidioksidi SiO_2 ja nokimusta (hiili) ovat nanomateriaaleja, jotka tuotantomäärien suhteen hallitsevat nanomateriaalien markkinoita.¹⁵ Synteettistä piidioksidiä käytetään nykyään hyvin monessa eri applikaatiossa, kuten polymeereissä, muoveissa, geelipinnoissa, kestonuoveissa, liimoissa, paperiteollisuudessa, pinnoitteissa, maaleissa, musteissa, valokuvamateriaaleissa sekä lukuisissa muissa käyttökohteissa.⁷ Synteettisen piidioksidin vaikutuksista ihmisiin tulisi tehdä lisätutkimuksia, sillä piidioksidin esiintyminen ruokatarvikkeissa saattaa aiheuttaa myös pitkäaikaisia terveysongelmia.¹⁶

2.3. Analyysimenetelmät

Nanoyhdisteiden eriävien fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien vuoksi ei toistaiseksi tiedetä paljon niiden myrkyllisyydestä tai vaikutuksesta ympäristöön. Tämän vuoksi on tarve löytää menetelmiä, joilla nanohiukkasten ominaisuuksia sekä määrää ympäristönäytteissä voitaisiin analysoida helposti, nopeasti ja tarkasti. Ideaalitapauksessa menetelmän tulisi pystyä määrittämään näytteestä nanohiukkasten kemiallinen koostumus, koko ja kokojakauma, massa- sekä hiukkaskonsentraatio, agglomeraatiotila, muoto sekä pinta-alan alue/varaus. Nykytekniikoita nanohiukkasten karakterisointiin on useita, mutta mikään näistä menetelmistä ei sinänsä ole vielä ylitse muiden.²

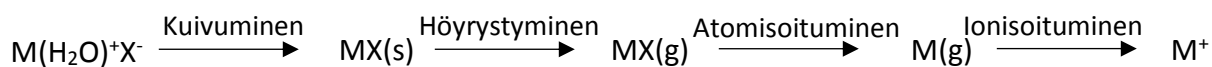
Transmissioelektronimikroskopia (TEM), skannaava elektronimikroskopia (SEM) ja atomivoimamikroskopia (AFM) ovat hyviä menetelmiä nanohiukkasten havaitsemiseen sekä koon ja muodon määrittämiseen, mutta menetelmien tarkkuus ei riitä kvantitatiiviseen analyysiin. Spektroskooppiset/optiset menetelmät, kuten UV-VIS ja dynaaminen valonsironta (DLS) ovat yksinkertaisia ja niillä voidaan saada tietoa nanohiukkasten koosta, agglomeraatiotilasta, konsentraatiosta sekä optisista ominaisuuksista. Spektroskooppisten menetelmien haittapuolet ovat alttius häiriöille ja pienimpien nanohiukkasten vaikea havaitseminen.²

Yhdistettyjen tekniikoiden (esim. kromatografinen erotus yhdistettynä ICP-MS-tekniikkaan) hyviä puolia ovat edustavat näytteet, kyky määrittää hiukkasten kokojakauma sekä korkea mittausherkkyyys, mutta tietoa yksittäisten hiukkasten ominaisuuksista ei saada.¹⁷

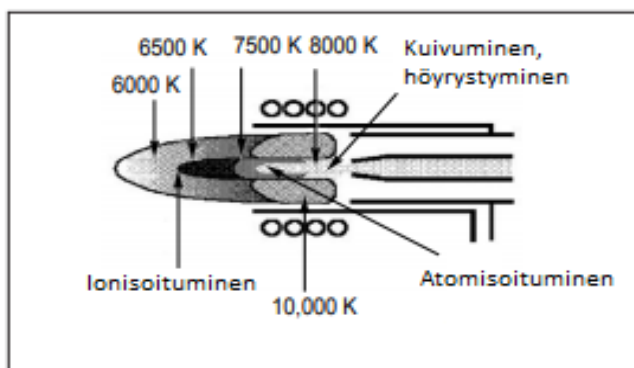
3. ICP-MS TOIMINTAPERIAATE

ICP-MS-tekniikassa analysoitava näyte, joka on yleensä liuosmuodossa, pumpataan sumuttimeen peristaattisella pumpulla, missä näyte muutetaan aerosoliksi sumutuskaasun avulla. Pienemmät aerosolipartikkelit, joita on noin 1-2% näytteestä, erotetaan isommista partikkeleista edelleen sumutuskammiossa. Hienojakoinen aerosoli johdetaan sumutuskammioista plasmasoihtuun.¹⁸

Kulkiessa plasmasoihdun muodostamien eri lämpöalueiden läpi, näyte kuivuu, höyrystyy, atomisoituu ja ionisoituu seuraavan kaavion mukaisesti.⁴



Kuvassa 2. on esitetty plasman muodostamat eri lämpöalueet sekä näytteen olomuodon muutokset kyseisillä alueilla.⁴

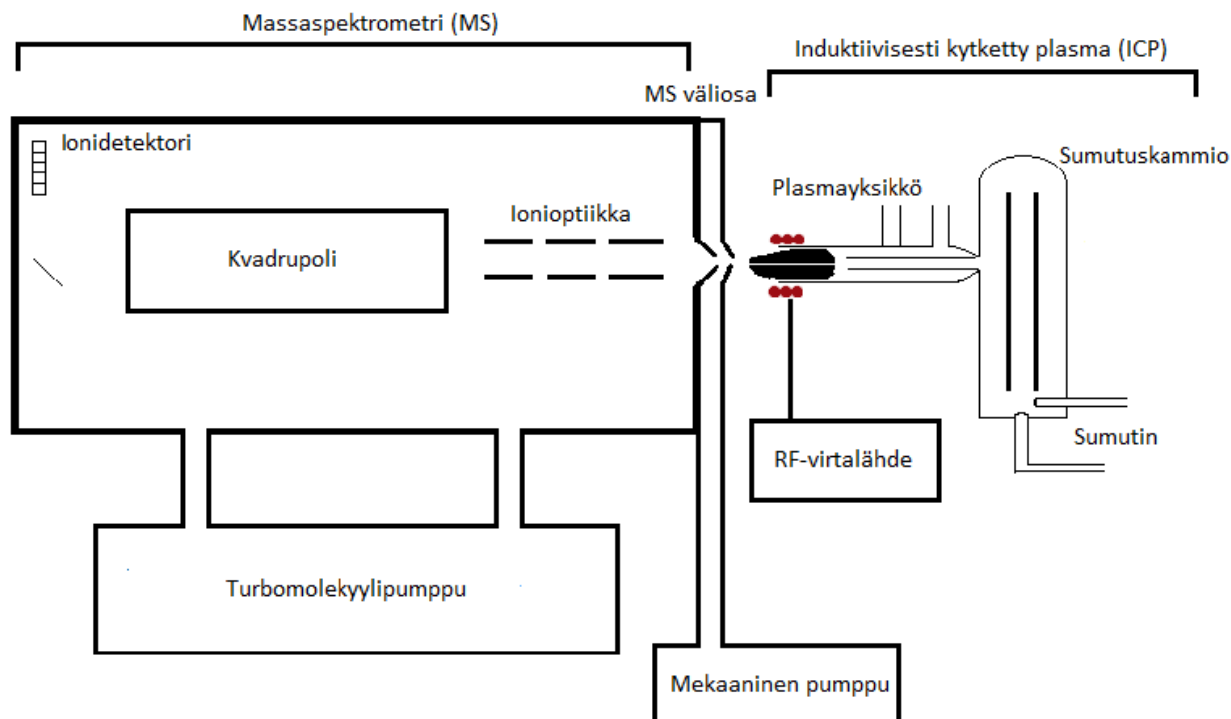


Kuva 2. Soihdun eri lämpöalueet sekä näytteen olomuodon muutokset soihdussa. (muokattu)⁴

ICP-MS-tekniikassa mitataan pääasiassa vain positiivisia ioneja, mutta negatiivisia ioneja, kuten halogeeni-ioneja, syntyy myös plasmassa. Useimpia kaupallisia ICP-MS yksiköitä ei ole varustettu mittaamaan negatiivisia ioneja, koska niiden muodostaminen ja kuljetus laitteistossa eroaa positiivisista ioneista. Tuotetut ionit ohjataan massa-analysaattorin läpi detektorille, jossa ionit käännetään sähköiseksi signaaliksi ionidetektorilla.⁴

3.1. Komponentit

Kuvassa 3. on esitetty yleisin malli ICP-MS-yksikölle. Eri laitevalmistajien ratkaisut voivat erota tästä mallista esimerkiksi käytetyn massa-analysaattorin tai ionioptiikan kohdalla.



Kuva 3. ICP-MS-yksikön sisäinen rakenne. (muokattu)⁴

3.1.1 Näytteensyöttö, soihtu ja rajapinta

On olemassa useita tapoja saada nestemäinen näyte ICP-MS -yksikköön, mutta jokaisessa menetelmässä näyte muutetaan lopulta hienojakoiseksi aerosoliksi (pois lukien GC-ICP-MS), jotta ionisoituminen plasmassa olisi mahdollisimman tehokasta. Näytteensyöttö on ollut ICP-MS-tekniikan heikoin osa-alue siitä lähtien, kun tekniikka ensin tuotiin julki 1983. Tämä johtuu siitä, että tyypillisesti vain 1-2% syötetystä näytteestä pääsee lopulta plasmaan asti.⁴

Yleisin käytetty tekniikka näytteensyötössä on pneumaattinen sumutin, joka käyttää hyväksi kaasuvirran (yleensä argon 20-30 psi:n paineessa) mekaanisia voimia muodostaakseen aerosolin. Yleisimmät mallit pneumaattiselle sumuttimelle ovat konsentroiva-, mikrovirtaus- ja ristivirtaussumutin. Materiaalina näissä malleissa käytetään yleensä lasia tai kvartsia, mutta muitakin materiaaleja on käytetty, kuten erilaisia teflonpolymeerejä todella syövyttävillä näytteillä.^{4,18}

Sumutuskammion päätehtävä on päästää plasmaan vain pienimmät pisarat aerosolista, sillä plasma ei kykene ionisoimaan suuria pisaroita tehokkaasti. Sumutuskammion toinen tehtävä on tasoittaa peristaattisen pumpun muodostamat pulssit, joita syntyy sumutuksen aikana. Yleisin tapa on käyttää ns. ”double-pass” sumutinkammiota, jossa aerosoli ohjataan sumuttimesta keskiputkeen, joka menee pitkin koko sumutuskammiota. Aerosolipartikkelit kulkevat pitkin tätä putkea, jossa suurimmat partikkelit tiivistyvät painovoiman vaikutuksesta kammion seinämille. Pienemmät partikkelit taas kulkevat ulomman seinän ja keskiputken väliä pitkin ulos sumutuskammioista plasmasoihdun kohti.⁴

Plasmaa käytetään positiivisesti varautuneiden ionien muodostamiseen. Näiden ionien tuottaminen ja havaitseminen suurissa määrin antaa ICP-MS tekniikalle ominaisuuden havaita hyvin pieniä pitoisuuksia ainetta näytteessä (low parts per trillion (ppt)).¹⁸ Plasmasoihdun koostuu kolmesta samankeskeisestä putkesta, jotka on yleensä tehty kvartsista. Kaasu, joka muodostaa plasman (yleensä argonkaasu), kulkee uloimman ja keskimmäisen putken välistä. Toinen kaasuvirta kulkee keskimmäisen putken ja injektoriputken välistä ja sitä käytetään plasman pohjan paikan siirtämiseen suhteessa putkeen ja näytteen syöttäjään. Kolmas kaasuvirta kuljettaa mukanaan hienojakoista aerosolinäytettä ja tulee suoraan sumutuskammioista. Tämä kaasuvirta puskee väylän keskelle plasmaa, jotta näyte ionisoituu tehokkaasti.⁴

Plasma saadaan aikaan johtamalla soihdun päässä olevaan jäähdytettyyn käämiin korkeajännitteinen virta, mistä syntyy voimakas sähkömagneettinen kenttä. Jotta ionisaatio saadaan aikaan, sytytetään plasma teslapurkauksen avulla. Magneettikenttä kiihdyttää elektroneja sen sisällä, minkä seurauksena kiihdytetyt elektronit törmäävät argon-atomeihin.^{4,18}

Kun ionit on tuotettu plasmassa, ne ohjataan massaspektrometriin rajapinta-alueen kautta, joka pidetään 130-230 pascalin vakuuissa mekaanisen pumpun avulla. Tämä rajapinta-alue voi koostua esimerkiksi kahdesta metallisesta kartiosta (usein nikkeli), joissa on pieni reikä keskellä (0,6-1,2 mm). Ionit kulkevat kartioiden kautta kohti ionioptiikkaa.¹⁸

3.1.2 Ionioptiikka, massa-analysaattorit, CRC-yksikkö ja detektori

Ionioptiikka koostuu sarjasta sähköstaattisia linsejä, joissa on jännite. Plasmassa muodostuneet ionit ohjataan näiden linssien avulla massa-analysaattoriin. Ionioptiikka on mahdollista toteuttaa

monella eri tavalla. Ionioptiikan tärkein tehtävä on kuitenkin aina ohjata positiiviset ionit kohti massa-analysaattoria.^{4,18}

Ionioptiikan toinen tärkeä tehtävä on estää partikkeleiden, neutraalien spesiesten sekä fotonien pääsy massa-analysaattoriin ja detektorille. Nämä spesiektet lisäävät signaalin epästabiilisuutta sekä vaikuttavat taustahäiriöön, mikä alentaa systeemin toimintakykyä. Esimerkiksi fotonien tai neutraalien spesiesten päästessä detektorille, tausta kasvaa ja detektointikyky laskee. Lisäksi partikkelit saattavat tarttua ionioptiikan linssihin sekä pahimmassa tapauksessa päästä massa-analysaattoriin. Lyhyellä aikavälillä tämä aiheuttaa signaalin epästabiiliutta ja ryömintää, ja pitkällä aikavälillä laitetta pitää huoltaa sekä puhdistaa useammin.⁴

Yleisin käytetty massa-analysaattori ICP-MS-yksikössä on kvadrupoli. Kvadrupoli koostuu neljästä lieriön mallisesta tai hyperbolisesta metallisauvasta, joilla on sama pituus ja halkaisija. Yleensä kvadrupolien materiaalina käytetään ruostumatonta terästä tai molybdeenä. Sauvat voi myös päällystää keraamisella kerroksella korroosion estämiseksi.^{4,18}

Massa-analysaattoreiden tarkoitus on päästää detektoriin vain tietyn massa-varaus suhteen (m/z) omaavat ionit erottamalla ionivirrasta kaikki muut häiritsevät ionit. Ilman molekyylien aiheuttamien häiriöiden estämiseksi massa-analysaattorissa pidetään yllä 0,0001 pascalin vakuumia tehokkaalla vakuumpumpulla.¹⁸

Törmäys/reaktiokenno (CRC) teknologian käyttö kvadrupolipohjaisessa ICP-MS-tekniikassa (ICP-CRC-QMS) on joustava lähestymistapa minimoida spektraalisten häiriöiden aiheuttamia ongelmia. CRC-yksikön paikka ICP-MS-yksikössä on tyypillisesti ionioptiikan ja massa-analysaattorin välissä. CRC-yksikön toiminta perustuu erilaisten kaasujen käyttöön, joilla muodostetaan ioneja eriävillä m/z suhteilla.^{4,18}

CRC-yksikön tarkoitus on muodostaa joko tutkittavan ionin kanssa yhdiste, jotta m/z suhde eroaisi muista häiritsevistä ioneista tai häiritsevien ionien kanssa yhdiste, jotta massa-analysaattori päästäisi vain tutkittavan ionin detektoriin. Eli jos kvadrupoli on säädetty tutkittavan ionin m/z alueelle, CRC-yksikössä muodostetaan häiritsevän ionin kanssa yhdiste, joka poistuu eriävän m/z suhteen ansiosta kvadrupolissa. Jos on helpompaa muodostaa yhdiste tutkittavan ionin kanssa, m/z alue säädetään kvadrupolissa juuri tälle yhdisteelle, jotta häiritsevät ionit eivät pääse detektoriin.

CRC-yksikköä voidaan hyödyntää myös törmäyksiin perustuvaan erotteluun. Kennoon syötetään neutraalia kaasua (esim. He), jotta molekyyli-ionit törmäävät kaasuun ja niiden energia laskee. Molekyyli-ionit ovat kooltaan analyyttiläisiä isompia. Tästä syystä molekyyli-ionit törmäävät kennossa enemmän ja niiden liike-energia laskee enemmän. Tämän jälkeen ne voidaan erottaa kineettiseen energiaan perustuvan menetelmän avulla (KED, kinetic energy discrimination).¹⁹

Massa-analysaattorin jälkeen ionivirta muutetaan sähköiseksi signaaliksi detektorilla. Yleisin käytetty detektori on ns. elektronimonistin, joka sisältää sarjan metallidynodeja pitkin detektoria. Elektronimonistimella positiiviset ionit ohjataan ensimmäiseen dynodiin, josta vapautuu tämän seurauksena elektroneja. Seuraava dynodi vetää vapautuneita elektroneja puoleensa ja monistaa niitä edelleen. Detektorin signaali prosessoidaan lopuksi datankäsittely ohjelmalla ja muutetaan analyytin konsentraatioksi esim. ulkoisen kalibroinnin avulla.¹⁸

3.2 Yhdistetyt tekniikat

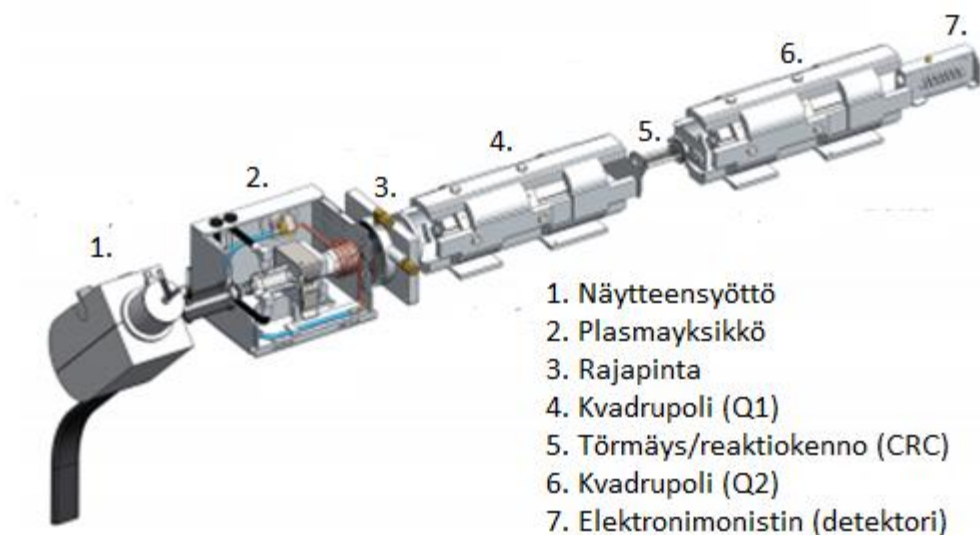
Yleisimmät yhdistetyt tekniikat ovat kenttävirtausfraktiointi-ICP-MS (FFF-ICP-MS), kapillaarielektroforeesi-ICP-MS (CE-ICP-MS) sekä korkean erotuskyvyn nestekromatografia-ICP-MS (HPLC-ICP-MS). FFF on erotustekniikoiden ryhmä, joka erottaa hiukkaset diffuusiokertoimen avulla. Liuokseen, jossa näyte kulkee, aiheutetaan jokin kenttä (painovoima, keskipakovoima, lämpögradientti, sähkö tai magneetti), joka erottaa spesiekit niiden nopeuden mukaan kentän vaikutuksen alla. Yhdistettynä alkuainespesifiseen mittaustekniikkaan, kuten ICP-MS-yksikköön, hiukkasten koostumus voidaan määrittää niiden hydrodynaamisen koon funktiona.²⁰

Kapillaarielektroforeesi (CE) yhdistettynä ICP-MS-yksikköön on nopea ja tarkka menetelmä erilaisten metallien havaitsemiseen ja erottamiseen hivenainepitoisuuksissa. CE erottaa eri varauksiset ja kokoiset metallit kapillaarissa jännitegradientin avulla. Menetelmä perustuu varautuneiden hiukkasten eriäviin nopeuksiin kapillaarissa.²¹

Korkeasuorituskykyisessä nestekromatografiassa (HPLC) näyte pumpataan korkean paineen avulla kolonnin läpi, joka sisältää stationäärisen ja liikkuvan faasin. Hiukkaset, joilla on vähiten vuorovaikutusta stationäärifaaasin kanssa tai eniten vuorovaikutusta liikkuvan faasin kanssa, poistuvat pylväästä nopeimmin.²²

4. ICP-MS/MS

ICP-MS/MS on kuin tavallinen ICP-CRC-QMS- yksikkö (ICP-MS laitteisto, joka sisältää CRC yksikön ja yhden kvadrupolin), mutta sisältää ylimääräisen kvadrupolin ennen CRC-yksikköä (Q1-CRC-Q2). MS/MS konfiguraatiossa molemmat kvadrupolit toimivat massa-analysaattoreina ja vain ionit tietyllä massa-varaus suhteella pääsevät CRC-yksikköön. Tämä mittaustapa antaa suuremman kontrollin CRC-yksikössä tapahtuville reaktioille ja siten antaa myös mahdollisuuden käyttää reaktiivisempia kaasuja, jotka taas tuottavat paljon erilaisia tuoteioneja ja siten antavat enemmän tapoja käsitellä ja minimoida spektraalisia häiriöitä.²³ Kuvassa 4. on esitetty ICP-MS/MS-yksikön rakenne.



Kuva 4. ICP-MS/MS-yksikön rakenne. (muokattu)²³

4.1. Mittalaitteen erityispiirteet nanohiukkasanalyysissä

Nanohiukkasten mittaaminen on ongelmallista tavallisella yhden kvadrupolin omaavalla ICP-MS laitteella. Näillä laitteilla ei ole yleensä mahdollisuutta saavuttaa sellaista korkean herkkyyden sekä alhaisen taustahäiriöiden yhdistelmää, joka pystyisi erottamaan pienen hiukkasen tuottaman signaalin taustasta.²⁴

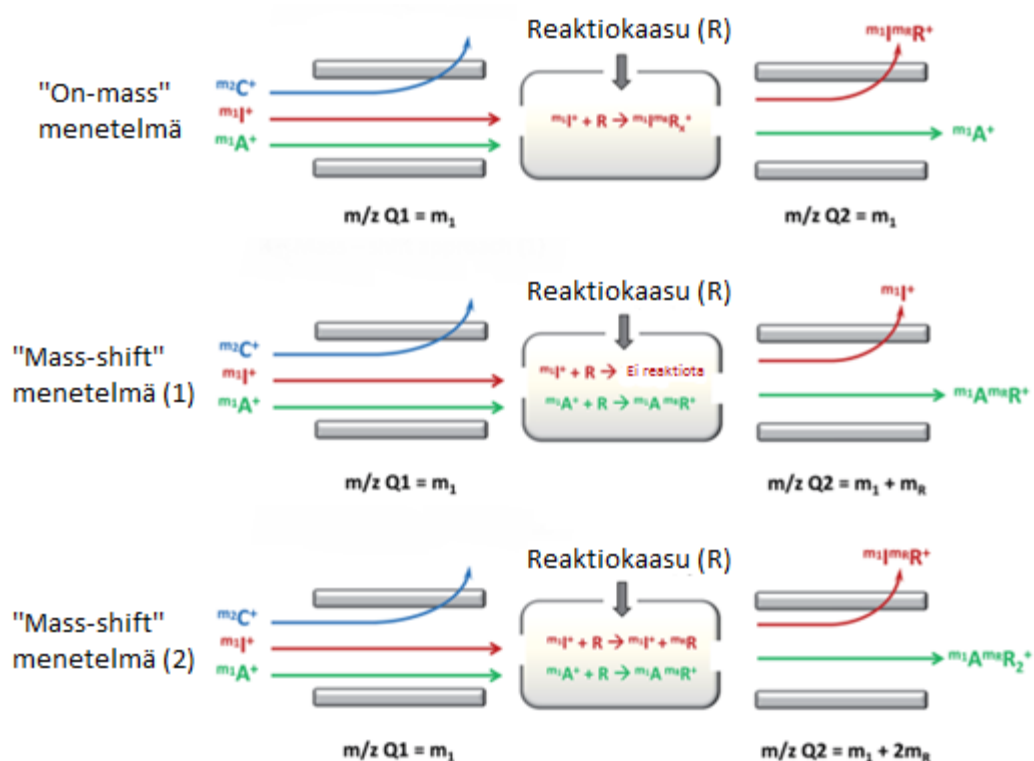
Ylimääräinen massa-analysaattori ICP-MS laitteessa mahdollistaa MS/MS tekniikan, missä ionit, joilla on eriävä m/z suhde tutkittavasta ionista, erotetaan ionivirrasta jo ennen CRC-yksikköä. Lisäksi nykyajan ICP-QMS-laitteistot on varusteltu käyttäjäystävällisellä

ohjelmistolla, mikä tekee tästä tekniikasta käyttökelpoisen yksinkertaisiin nanohiukkasanalyysiin.²⁵

ICP-MS/MS-yksiköllä on mahdollista mitata myös toisenlaisilla mittausparametreilla ICP-MS-tekniikan tapaan, mutta suurin tarkkuus nanohiukkasten määrittämiseen saadaan MS/MS moodissa.²⁶ Erilaisia yhdistettyjä tekniikoita voidaan myös hyödyntää ICP-MS/MS-laitteiston kanssa, kuten kappaleessa 3.2 mainittuja FFF, CE ja HPLC tekniikoita.

4.2 Käytetyt kaasut

ICP-MS/MS-tekniikassa käytetään usein joko ”on-mass” tai ”mass-shift” menetelmää. Näiden menetelmien pääperiaate on hyödyntää CRC-yksikössä tapahtuvia reaktioita ja jälkimmäistä kvadrupolia siten, että vain tutkittava ioni pääsee detektorille. ”On-mass” menetelmässä pyritään valitsemaan CRC-yksikköön sellainen kaasu, jonka kanssa häiritsevät ionit muodostavat yhdisteitä ja tutkittava ioni ei. ”Mass-shift” menetelmässä CRC-yksikön kaasu muodostaa yhdisteen tutkittavan ionin kanssa, ja jälkimmäisen kvadrupolin m/z alue säädetään tälle yhdisteelle. Häiritsevät ionit saattavat tässä menetelmässä myös muodostaa yhdisteitä, mutta on tärkeää, että näiden yhdisteiden m/z suhteet eroavat jälkimmäisen kvadrupolin m/z alueesta. ”On-mass” ja ”mass-shift” menetelmien periaatteet on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. "On-mass" ja "mass-shift" menetelmien periaatteet. C ja I kuvaavat häiritseviä ioneja ja A kuvaa määritettävää ionia. (muokattu)²³

ICP-MS/MS-tekniikan hyvä puoli on se, että CRC-yksikössä voidaan käyttää monia erilaisia kaasuja riippuen tilanteesta. Voidaan valita esimerkiksi kaasuja, jotka ovat hyvin reaktiivisia häiritsevien ionien kanssa, mutta eivät reagoi juuri ollenkaan tutkittavan ionin kanssa. Tavallisessa ICP-CRC-QMS-yksikössä CRC-yksikköön pääsee liikaa häiritseviä ioneja, ja siten reaktiivisempien kaasujen käyttö on moninkerroin vaikeampaa. Taulukossa 1. on kuvattu erilaisten reaktiokaasujen käyttöä ICP-MS/MS-menetelmässä erilaisille näytetyypeille.

Taulukko 1. ICP-MS/MS-tekniikalla tehtyjä mittauksia eri näytteille. Jokaisessa mittauksessa käytetty mass-shift menetelmää ja esitetty reaktiokaasun vaikutus tutkittavaan ioniin. Mittauksissa käytettyjen kaasujen virtausnopeudet, häiritsevät ionit sekä saavutetut toteamisrajat on myös esitetty.

Tutkittava ioni	Mahdolliset häiritsevät ionit	Reaktiokaasu (mL min ⁻¹)	Määritettävä ioni	Toteamis- raja	Näytetiedot
⁷⁵ As ⁺	ArCl ⁺ , Ar ₂ H ⁺ , ArK ⁺ , CaO ₂ ⁺ , CoO ⁺	CH ₃ F (0,7)	AsCH ₂ ⁺	0.2 ng L ⁻¹	Ympäristö- näytteitä ²⁷
¹² C ⁺	Mg ⁺⁺	O ₂ (0,7)	CO ⁺	0.2 mg L ⁻¹	Aminohappoja ²⁸
⁵² Cr, ⁵³ Cr	ArC ⁺ , ArN ⁺ , ArNH ⁺ , ArO ⁺ , ArOH ⁺ , ClN ⁺ , ClO ⁺ , ClOH ⁺ , SO ⁺	O ₂ (0,3)	CrO ⁺	3 ng L ⁻¹	Juomavettä ⁵
¹⁰³ Rh	ArCu ⁺ , Pb ⁺⁺ , RbO ⁺ , SrO ⁺ , ZnCl ⁺	NH ₃ (3)	Rh(NH ₃) ₄ ⁺	0.2 ng g ⁻¹	Sammalnäytteitä ²⁹
³⁵ Cl, ³⁷ Cl	ArH ⁺ , O ₂ H ⁺ , SH ⁺	H ₂ (3,5)	ClH ₂ ⁺	1 µg L ⁻¹	HPLC-ICP- MS/MS Veriplasmaa ³⁰

5. NANOHIUKKASTEN KARAKTERISOINTI ICP-MS/MS-TEKNIIKALLA

Bolea Fernandez et al.⁸ tutkivat useiden reaktiokaasujen ominaisuuksia SiO₂-nanohiukkasten määrittämiseen yksittäispartikkeli-ICP-MS/MS-tekniikalla (SP-ICP-MS/MS). Tutkimuksessa käytetyt SiO₂-nanohiukkaset olivat veteen liotettuina ja tieto näiden hiukkasten kokojakaumasta, massakonsentraatiosta sekä määrästä tietyssä tilavuudessa saatiin valmistajalta. SiO₂-nanohiukkasten koon ja määrän määrittämiseksi tutkimuksessa käytettiin referenssinä kultananohiukkasia, joilla määritettiin nanohiukkasten kuljetuksen tehokkuus ICP-MS-laitteistossa. Kaikki nanohiukkasliuokset käsiteltiin ultraäänihajotuksella ja perusteellisella sekoituksella agglomeraation välttämiseksi. Liuoksista valmistettiin laimennokset ns. ”double event” häiriöiden eli kahden mikrokoon partikkelin samanaikaisen tai lähes samanaikaisen ionisoitumisen aiheuttaman häiriön minimoimiseksi. Kahden mikrokoon partikkelin ionisoituminen plasmassa samanaikaisesti johtaa korkeaan intensiteettiin mittausdatassa. Laimennokset laskettiin käyttämällä Poisson jakaumaa ja ottaen huomioon mittauksessa käytetyt parametrit (viipymisaika, kuljetuksen tehokkuus ja näytteensyötön nopeus). Näin varmistettiin, että double eventin mahdollisuus laskisi alle viiteen prosenttiin.

Kaikki mittaukset tehtiin Agilent 8800 ICP-MS/MS-laitteella. CRC-yksikössä käytettiin inerttejä (He) sekä reaktiivisia (H₂, O₂, NH₃/He (10% NH₃ 90% He), CH₃F/He (10% CH₃F 90% He)) kaasuja. Taulukossa 2. on esitetty kvadrupolien massat kunkin kaasun yhteydessä sekä mahdolliset häiritsevät ionit.

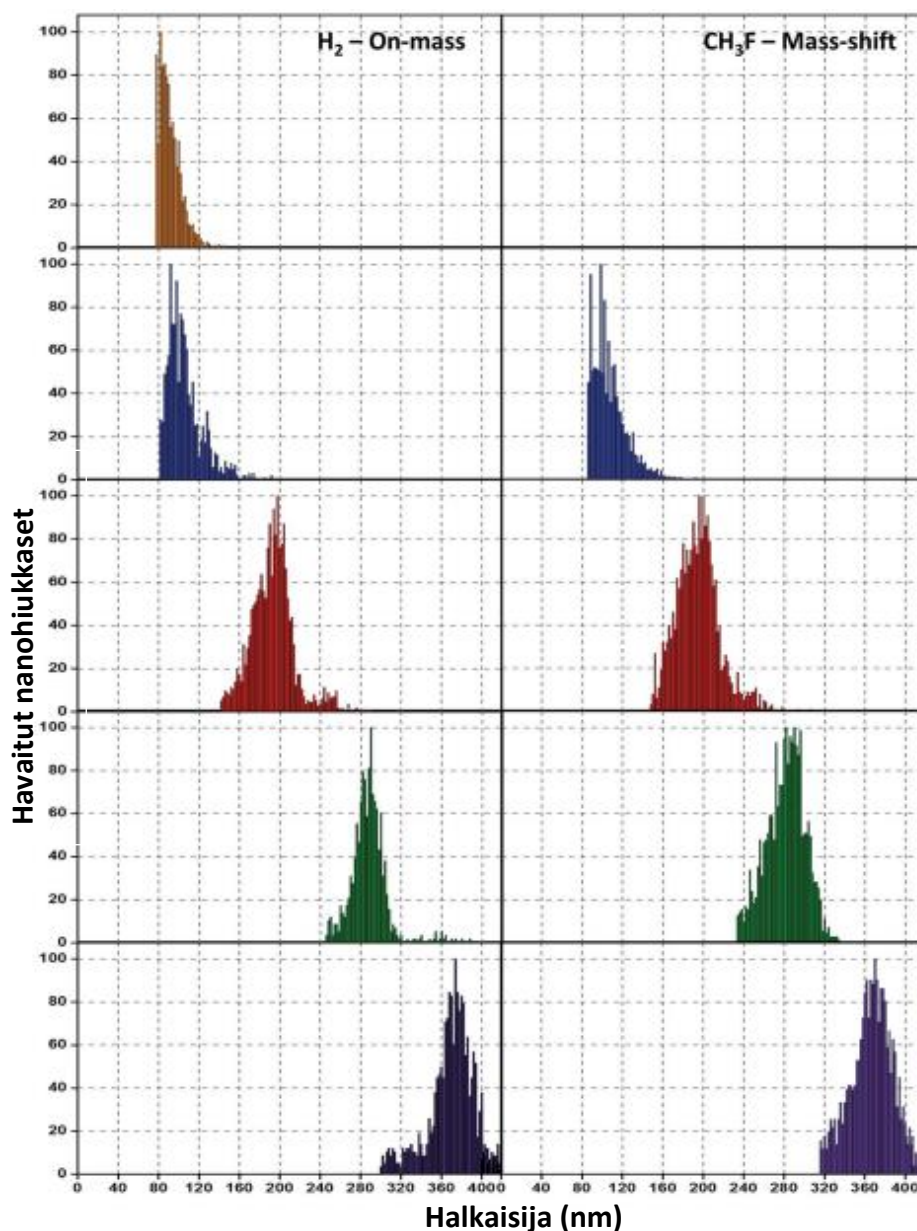
Taulukko 2. Mittauksessa käytetyt reaktiokaasut sekä kvadrupolien massat kunkin kaasun yhteydessä. Taulukossa esitetty myös jokaisen kaasun tuottamat häiritsevät ja mitattavat ionit.⁸

Reaktiokaasut	Kvadupoli m/z	Reaktiopolut Si ⁺ :lle ja häiritsevät ionit
Kaasuton	28 → 28	$^{28}\text{Si}^+ \rightarrow ^{28}\text{Si}^+$ (on-mass) $^{28}\text{CO}^+ \rightarrow ^{28}\text{CO}^+$ $^{28}\text{N}_2^+ \rightarrow ^{28}\text{N}_2^+$
He	28 → 28	$^{28}\text{Si}^+ + \text{He} \rightarrow ^{28}\text{Si}^+$ (on-mass) $^{28}\text{CO}^+ + \text{He} \rightarrow$ Poistuu kennossa tapahtuvien törmäysten avulla. $^{28}\text{N}_2^+ + \text{He} \rightarrow$ Poistuu kennossa tapahtuvien törmäysten avulla.
H ₂ on mass	28 → 28	$^{28}\text{Si}^+ + \text{H}_2 \rightarrow ^{28}\text{Si}^+$ (on-mass)
H ₂ mass-shift	28 → 29	$^{28}\text{Si}^+ + \text{H}_2 \rightarrow ^{29}\text{SiH}^+$ (mass-shift) $^{28}\text{CO}^+ + \text{H}_2 \rightarrow ^{29}\text{COH}^+ + \text{H}^+$ $^{28}\text{N}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow ^{29}\text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}^+$
O ₂	28 → 44	$^{28}\text{Si}^+ + \text{O}_2 \rightarrow ^{44}\text{SiO}^+$ (mass-shift) $^{28}\text{Si}^+ + \text{O}_2 \rightarrow ^{60}\text{SiO}_2^+$ (mass-shift) $^{28}\text{CO}^+ + \text{O}_2 \rightarrow ^{44}\text{CO}_2^+$ $^{28}\text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow ^{44}\text{N}_2\text{O}^+$
NH ₃	28 → 44	$^{28}\text{Si}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow ^{44}\text{SiNH}_2^+$ $^{28}\text{CO}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow$ ei havaittavia tuote-ioneja $^{28}\text{N}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow$ ei havaittavia tuote-ioneja
CH ₃ F	28 → 47	$^{28}\text{Si}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow ^{44}\text{SiF}^+ + \text{CH}_3$ (mass-shift) $^{28}\text{CO}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow$ ei havaittavia tuote-ioneja $^{28}\text{N}_2^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow$ ei havaittavia tuote-ioneja

Mittaustuloksista saatiin selville, että H₂ ja CH₃F reaktiokaasut tuottivat parhaimmat tulokset. H₂ (on-mass) antoi korkeimman herkkyyden ja CH₃F (mass-shift) pienimmän toteamisrajan (0.01 µg L⁻¹). Häiritsevien ionien vaikutus saatiin näillä kaasuilla myös tehokkaasti minimoitua. Näitä reaktiokaasuja käyttämällä määritettiin vielä 80 – 400 nm kokoisten SiO₂-nanohiukkasten konsentraatio ja koot valmistetuissa SiO₂-nanohiukkasliuoksissa, joiden konsentraatio oli välillä 0.1 – 0.05 µg L⁻¹.

Nanohiukkasen halkaisija määritettiin nanohiukkasen tuottamasta yksittäisestä signaalista ja nanohiukkasten konsentraatio kaikkien nanohiukkasten generoimista signaaleista mittauksen

aikana. Kuvassa 6. on esitetty H_2 on-mass ja CH_3F mass-shift menetelmillä saadut mittaustulokset.



Kuva 6. Havaittujen nanohiukkasten määrät niiden kokojen funktiona. (muokattu)⁸

Nanohiukkaset, joiden halkaisijat olivat alle 100 nm, eivät erottuneet kunnolla taustasta, kun taas sitä suuremmat hiukkaset voitiin havaita ongelmitta. Tutkimuksessa esitettiin myös ratkaisukeino pienempien nanohiukkasten mittaamiseen. Pienten nanopartikkelien mittaaminen johti kuitenkin partikkelien samanaikaisesta ionisoitumisesta johtuvan häiriön (double event) kasvuun. Toisaalta myös pienempien nanohiukkasten mittaaminen saattaa helpottaa

tulevaisuudessa, kun ICP-MS/MS-tekniikassa viipymisaikaa mittauksessa saadaan pienennettyä 0.1 ms alueelle. Tässä tutkimuksessa käytettiin pienintä mahdollista viipymisaikaa 3 ms.

Tutkimuksessa onnistuttiin määrittämään yli 100 nm kokoluokassa olevien SiO₂-nanohiukkasten tarkka kokojakauma, pitoisuus sekä määrä tietyssä tilavuudessa. H₂ on-mass ja CH₃F mass-shift menetelmillä saavutettiin vähintään 15 ng L⁻¹ toteamisraja. SP-ICP-MS/MS-tekniikkaa on käytetty tähän mennessä hyvin vähän nanohiukkasten analysointiin, mutta lähitulevaisuudessa tämän tekniikan kehittäminen tuo uusia mahdollisuuksia tälle alalle.

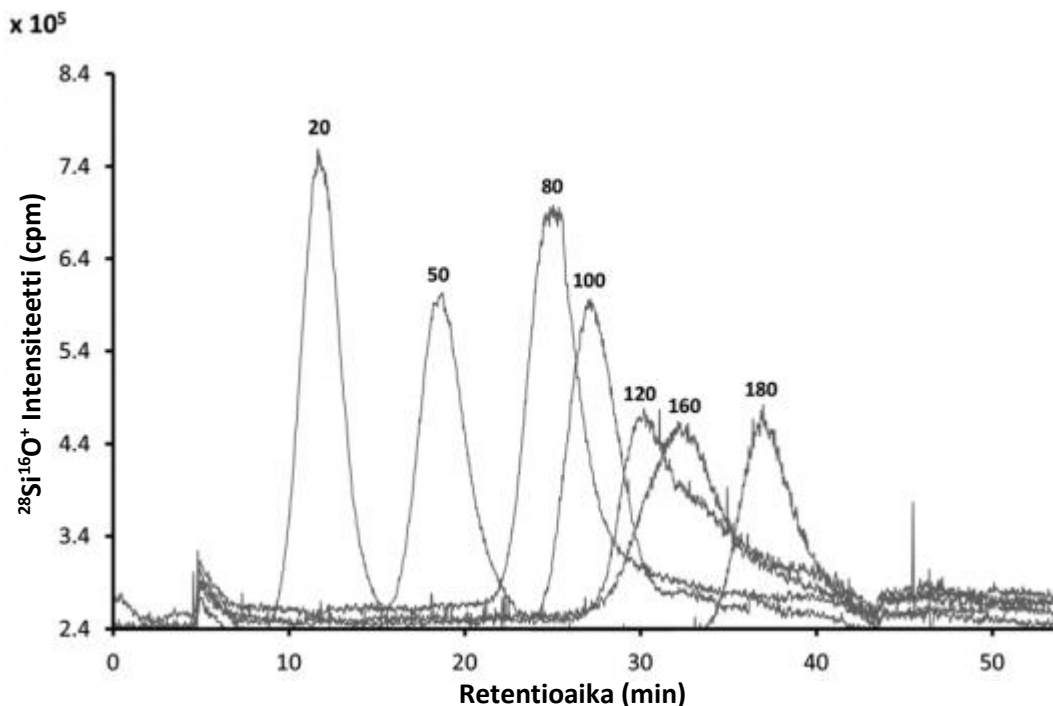
Federica Aureli et al.⁷ tutkivat SiO₂-nanohiukkasten karakterisointia FFF-monikulmainen valonsironta (MALS)-ICP-MS/MS menetelmällä. Tutkitut liuokset olivat SiO₂-nanohiukkasliuoksia, joissa nanohiukkasten halkaisijat olivat 20, 50, 80, 100, 150 ja 200 nm. Tutkimuksen tavoitteena oli määrittää liuoksissa olevien nanohiukkasten koot, massaosuus sekä arvioida menetelmän käytännöllisyyttä määrittämällä nanohiukkasten koot ja massat ERM-FD100 referenssimateriaalista sekä SiO₂-liuoksesta, jossa nanohiukkasten halkaisijat ovat noin 140 nm. Koot määritettiin muuntamalla MALS:ista saatu pyörimissäde r_g hiukkasen halkaisijaksi d_h käyttämällä hyväksi suhdetta $\frac{r_g}{r_h} = 0.775$ ($d_h = 2r_h$), joka perustuu hiukkasten johdonmukaiseen pyöreään muotoon. Nanohiukkasten koot määritettiin myös FFF-ICP-MS/MS-laitteistolla. Mitattuja d_h -arvoja verrattiin valmistajan antamiin arvoihin. Nanohiukkasten massakonsentraatio mitattiin ICP-MS/MS-laitteistolla.

Tutkimuksessa otettiin huomioon Si-hiukkasten luonnossa esiintyvät isotoopit (²⁸Si, ²⁹Si, ³⁰Si) sekä näiden mittausta häiritsevät ionit. Mittauksissa testattiin kahta eri reaktiokaasua H₂ ja O₂. Taulukossa 3. on esitetty tutkimuksessa käytetyt mittaussparametrit, mitatut ionit sekä mahdolliset häiritsevät ionit.

Taulukko 3. Tutkimuksessa käytetyt mittausparametrit, mitatut ionit sekä häiritsevät ionit.

Käytetty kaasusu	m/z	Mitatut ionit	Häiritsevät ionit
H₂	28 → 28	²⁸ Si	¹⁴ N ¹⁴ N ⁺ , ¹² C ¹⁶ O ⁺
	29 → 29	²⁹ Si	¹⁴ N ¹⁵ N ⁺ , ¹⁴ N ¹⁴ NH ⁺ , ¹³ C ¹⁶ O ⁺ , ¹² C ¹⁶ OH ⁺
	30 → 30	³⁰ Si	¹⁵ N ¹⁵ N ⁺ , ¹⁴ N ¹⁵ NH ⁺ , ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺ , ¹³ C ¹⁷ O ⁺ , ¹² C ¹⁷ OH ⁺
O₂	28 → 44	²⁸ Si ¹⁶ O ⁺	
	29 → 45	²⁹ Si ¹⁶ O ⁺	
	30 → 46	³⁰ Si ¹⁶ O ⁺	

Tuloksista pääteltiin, että happikaasun käyttö optimoidulla virtausnopeudella (1.15 ml min⁻¹) tuotti häiriövapaimmat mittausolosuhteet ja samalla toteamisraja laski alle 0.1 µg L⁻¹. Kuvan 7. mukaisesti tutkimuksessa saatiin selkeästi havaittua alle 100 nm halkaisijaltaan olevat nanohiukkaset.



Kuva 7. FFF-ICP-MS/MS fraktogrammit liuksille, joissa eri pitoisuudet SiO₂-nanohiukkasia. Piikkien yläpuolella olevat numerot edustavat jokaisen liuksen sisältämien nanohiukkasten nimellistä kokoa nanometreissä. (muokattu)⁷

ERM-FD100 referenssimateriaali ja 140 nm SiO₂-nanohiukkasia sisältävä liuos analysoitiin vielä FFF-MALS-ICP-MS/MS menetelmällä. Molempia näytteitä tutkittiin tekemällä massakalibrointi SiO₂-nanohiukkasilla ennen FFF-yksikköä ja FFF-yksikön jälkeen alkuainestandeilla. Aikaisempi kalibrointistrategia kompensoi näytemateriaalien mahdollisen menetyksen hiukkasten, läpäisykalvon tai muiden FFF-kanavan kostutettujen pintojen välisistä vuorovaikutuksista. Kalibrointi tehtiin injektoimalla ICP-yksikköön 20, 50, 100 ja 180 nm nanohiukkasia sisältäviä liuoksia, joiden SiO₂-konsentraatio oli 1.2, 2.5, 6 ja 12 mg mL⁻¹. Mittauksissa käytettiin reaktiokaasuna happea 1.15 ml min⁻¹ virtausnopeudella. Molempien näytteiden mitattuja hydrodynaamisia halkaisijoita on verrattu vertailuarvoon taulukossa 4.

Taulukko 4. Näytteiden sisältämien nanohiukkasten halkaisijat eri menetelmillä.

Näyte	Referenssiarvo (nm)	Hiukkasten halkaisija FFF- MALS- menetelmällä (nm)	
		Hiukkasten halkaisija FFF-ICP-MS/MS- menetelmällä (nm)	
ERM-FD100	19.4 ± 1.3^a	22.9 ± 4.2	23.3 ± 3.8
NanoXact silica 140 nm	150.4^b	142.3 ± 10.6	167.4 ± 8.9

^a Varmistettu arvo saatu elektronimikroskopiaalla. ^b Tuottajan ilmoittama arvo, joka mitattu DLS-tekniikalla.

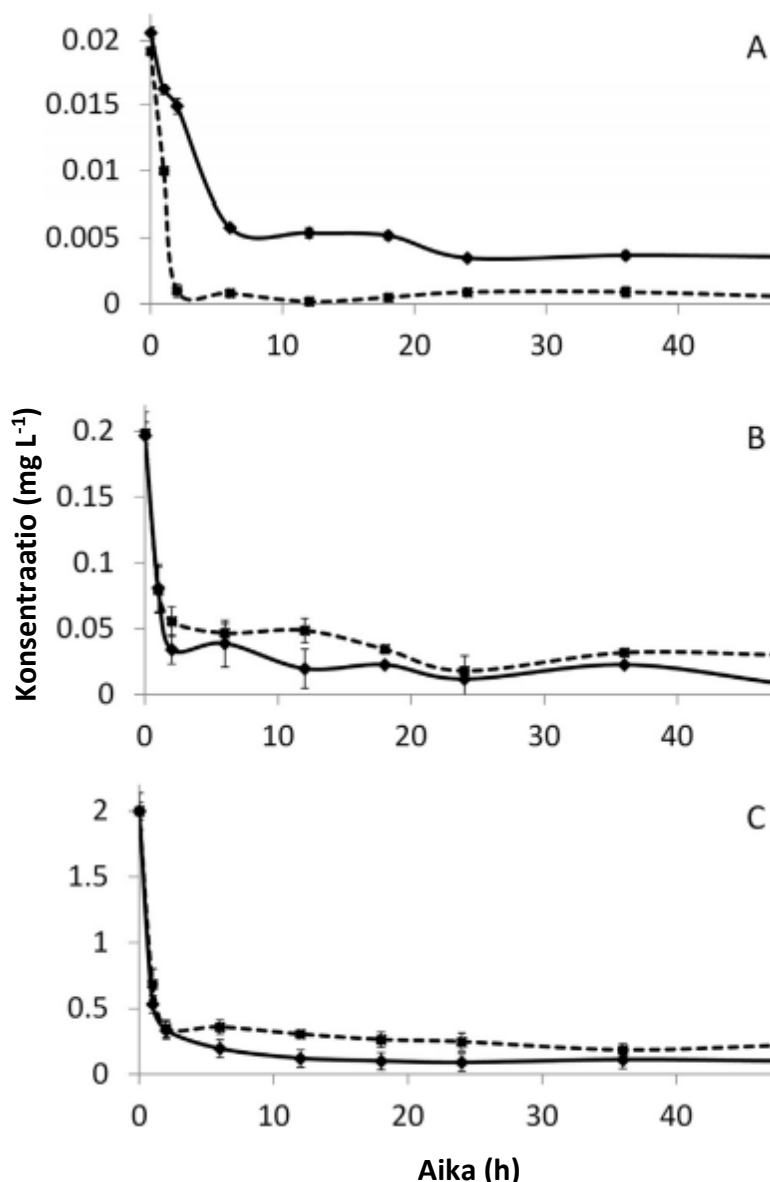
Tuloksien mukaan FFF-MALS-menetelmällä saatiin paras tarkkuus. FFF-ICP-MS/MS kokokalibraatiota käytettäessä hydrodynaamiset halkaisijat ovat hieman yliarvioitu. FFF-ICP-MS/MS- menetelmällä mitattu pienin hiukkanen oli selvästi yli menetelmän havaitsemisrajan, joka johtuu luultavasti FFF-tekniikan erottelukyvystä pienilläkin hiukkaskoilla (n. 1 nm).

Kehitetty FFF-MALS-ICP-MS/MS-menetelmä mahdollisti SiO₂-nanohiukkasten halkaisijoiden ja massojen määrittämisen yhden kokoluokan (1-180 nm) alueella. Kyky käyttää kolmea pii-isotooppia analyttisiin mittauksiin on myös tärkeä ominaisuus menetelmässä ja voi mahdollisesti avata tien tutkimuksiin, joihin sisältyy isotooppisesti rikastettujen SiO₂-nanohiukkasten käyttö. Tutkimuksessa kehitettyä menetelmää käytetään tällä hetkellä nanokokoisien piidioksidin havaitsemiseksi elintarvikkeissa.

5.1. Ympäristönäytteiden analysoiminen ICP-MS/MS-tekniikalla

Käytännön sovelluksissa ICP-MS/MS-tekniikkaa on käytetty orgaanista ainesta sisältävien ympäristönäytteiden analysoinnissa jo siitä lähtien, kun tekniikka julkaistiin 2012. Nanohiukkasanalyysi ympäristönäytteille ICP-MS/MS-tekniikalla on tosin vielä hyvin uusi menetelmä. Hanks et al.⁶ tutki hopeananopartikkeleiden ja hopeaionien erottamista vedestä kasvien (*Pistia stratiotes*) avulla. Tutkimuksen tarkoitus oli löytää edullinen, helppo ja tehokas tapa poistaa hopeananohiukkasia ja hopean ioniyhdisteitä vedestä.

Tutkimuksessa kasvien juuria asetettiin hopeananopartikkeleita sisältäviin sekä hopeanitraattia sisältäviin liuoksiin ja tutkittiin, kuinka suuren määrän hopeaa kasvit ottivat biomassansa. Kasvien sisään otetun hopean kokonaiskonsentraatio määritettiin Agilent 8800 ICP-MS/MS-laitteella. Kasvien juuria pidettiin 0.02, 0.2 ja 2 mg L⁻¹ hopeananopartikkeli- ja hopeanitraattiliuoksissa 48 tuntia, jonka jälkeen juuret pestiin ja kasvin osat eroteltiin ja kuivattiin. Kuivatut kasvien osat jauhettiin huumareen avulla ja esikäsiteltiin happohajotuksella. Näytteiden analysoinnissa ICP-MS/MS-laitteella hyödynnettiin on-mass menetelmää Ag¹⁰⁷ ja Ag¹⁰⁹ isotooppien määrittämiseen. CRC-yksikössä käytettiin törmäyskaasuna heliumia.



Kuva 8. Hopean konsentraatio liuoksissa ajan funktiona. Katkoviivalla esitetty hopeananohiukkaset ja eheällä viivalla hopeanitraatti. (muokattu)⁶

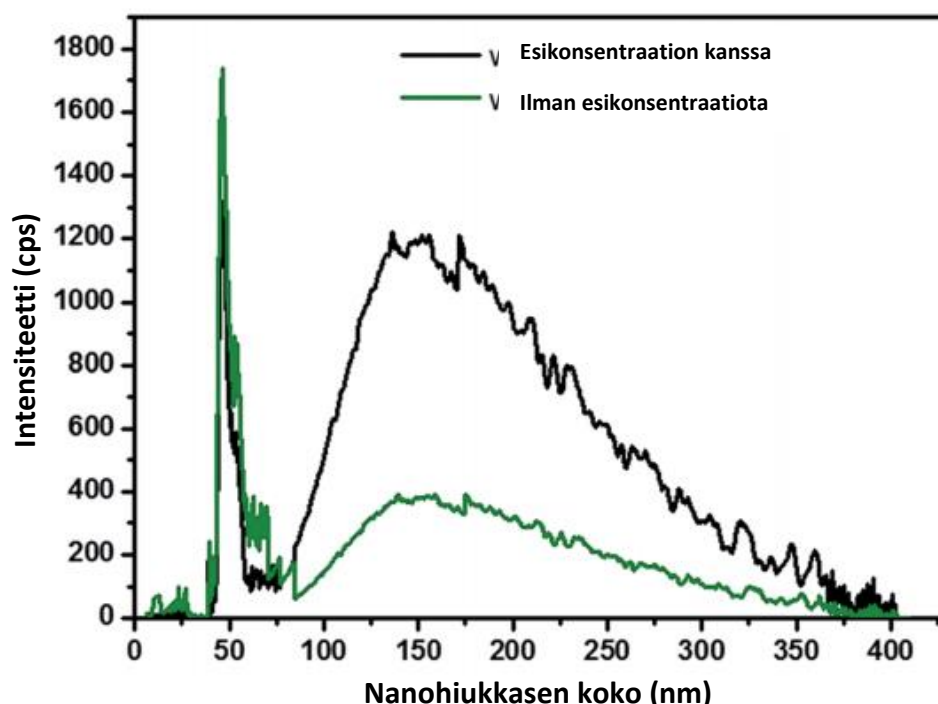
Tässä tutkimuksessa ICP-MS/MS-tekniikalla saatiin tarkasti määritettyä hopeananahiukkasten ja hopeanitraatti-ionien konsentraatioiden pieneneminen liuoksissa kuvan 8 mukaisesti. Hopean pitoisuus liuoksissa saatiin laskemaan alle $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, mikä on maailman terveysjärjestön (WHO:n) määrittämä raja juomakelpoiselle vedelle.

ICP-MS/MS-tekniikalla on lisäksi onnistuttu analysoimaan järvestä otetusta vesinäytteestä TiO_2 -nanahiukkasten kokojakauma ja määrä. Soto-Alvaredo et al.¹⁴ tutki SdFFF-ICP-MS/MS-menetelmän soveltuvuutta nanahiukkasten karakterisointiin vesinäytteissä. Tutkimus oli erityisesti suunnattu TiO_2 -nanahiukkasia sisältävien vesinäytteiden analysointiin.

Merinäytteiden analysoinnissa TiO_2 -nanahiukkasten karakterisointi on hyvin vaikeaa, sillä meren ionivahvuus on yleensä 0.7 mol L^{-1} alueella, ja tutkimusten mukaan jo 0.009 mol L^{-1} ionivahvuus aiheuttaa TiO_2 -nanahiukkasten kerääntymistä suuriksi rykelmiksi, mikä aiheuttaa TiO_2 -nanahiukkasten sedimentoitumisen koeputkien pohjalle. Tämä vaikeuttaa tarkkojen tulosten saamista ja mittausten tulokset eroavat suuresti toisistaan.

Järvi- ja jokinäytteissä ionivahvuus taas vaihtelee $0.001 - 0.005 \text{ mol L}^{-1}$ välillä, ja rykelmien muodostuminen vähenee huomattavasti, joten tutkimuksessa otettiin vesinäytteitä Saksan pohjoispuolella sijaitsevasta järvestä ”Hohendeicher See”:stä. Järvi valittiin sen suuren kävijäkunnan vuoksi, sillä ihmisten epäsuorasti tuottamien TiO_2 -nanahiukkasten määrä oli varmasti kasvattanut järven TiO_2 -pitoisuutta.

Järvestä otettiin 500 ml näyte, joka hapetettiin säilymisen vuoksi lisäämällä näytteeseen lähes kiehuva $65\% \text{ HNO}_3$ -liuosta 3 ml. Yksi osanäyte käsiteltiin vain 10 minuutin ultraäänihajotuksella ja toinen osanäyte esikonsentroidiin sentrifugilla 10000 rpm nopeudella 2 tunnin ajan. ICP-MS/MS-laitteistossa käytettiin reaktiokaasuna NH_3/He -seoskaasua sekä hyödynnettiin mass-shift menetelmää häiriöttömän mittauksen aikaansaamiseksi. Kuvassa 9 on esitetty mittausten tulokset.



Kuva 9. TiO_2 -nanohiukkasten karakterisointi SdFFF-ICP-MS/MS-tekniikan avulla.
(muokattu)¹⁴

Tuloksina näytteiden TiO_2 -nanohiukkasten kokojakauma (75 – 400 nm) onnistuttiin määrittämään. Korkea intensiteetti 50nm hiukkasten kohdalla saattaa johtua partikkelien samanaikaisesta ionisoitumisesta. On hyvä huomata, että esikonsentointi kasvatti huomattavasti havaittujen nanohiukkasten määrää. Tutkimuksen tulokset osoittavat, että SdFFF yhdistettynä ICP-MS/MS-laitteeseen on tarkka menetelmä TiO_2 -nanohiukkasten kokojakauman määrittämiseen vesinäytteistä. Menetelmällä on myös potentiaalia muiden metallioksidipohjaisten nanohiukkasten määrittämiseen ympäristönäytteistä.

6. YHTEENVETO

ICP-MS/MS-tekniikka on potentiaalinen menetelmä nanohiukkasten analysointiin. Osassa tutkimuksia on jopa ehdotettu, että jatkossa tiettyjä nanohiukkasia sisältävien materiaalien analysointi tulisi suorittaa käyttäen ICP-MS/MS-laitteistoa, sillä tulosten tarkkuus ja menetelmän yksinkertaisuus nostavat tämän menetelmän selvästi monien muiden menetelmien yläpuolelle. ICP-MS/MS-yksikön kyky määrittää erittäin pieniä määriä nanohiukkasia näytteestä perustuu CRC-yksikössä käytettävien kaasujen joustavuuteen. Riippuen tilanteesta reaktiokaasu voidaan valita siten, että joko häiritsevät ionit tai määritettävä ioni reagoi, jolloin häiriövapaiden mittausolosuhteiden saavuttaminen helpottuu suuresti. Ylimääräisen kvadrupolin avulla yhä useampia reaktiivisia kaasuja voidaan käyttää ja häiriövapaiden mittausolosuhteiden saavuttaminen helpottuu.

Menetelmässä on kuitenkin vielä paljon kehitettävää, kuten kytkettyjen tekniikoiden hyödyntäminen niille sopivissa tilanteissa sekä reaktiokaasujen valinta tietyille näytteille. Menetelmän kehittäminen on tosin vielä alkutaipaleilla, ja laitteiston käyttö nanohiukkasanalyysissä tulee kasvamaan lähitulevaisuudessa huomattavasti. Yhä useammat tutkijat pääsevät myös tulevaisuudessa kehittämään menetelmää, kun laitteiston hinta alenee väistämättä vuosien varrella.

ICP-MS/MS-tekniikan ominaisuus tehdä alkuainespesifisiä analyyskejä, tekee tästä menetelmästä hyvin halutun ympäristötutkijoille. Erilaisia nanokoon raskasmetalleja voitaisiin mahdollisesti määrittää helposti yhdellä menetelmällä samasta näytteestä. Vesistöjen sekä muun ympäristön raskasmetallipitoisuuksia voitaisiin myös tarkkailla eri ajanjaksojen välillä, sekä vetää johtopäätöksiä kyseisten ekosysteemien hyvinvointiin. Menetelmällä voidaan myös karakterisoida vaikeasti havaittavia nanohiukkasia, kuten TiO_2 sekä SiO_2 erilaisissa näytteissä, kuten kuluttajatuotteissa ja vesistöissä. Tämä auttaa erityisesti näiden nanoyhdisteiden riskien arvioinnissa.

7. KIRJALLISUUSVIITTEET

- 1 A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski and N. Von Goetz, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 2242-2250 (DOI:10.1021/es204168d).
- 2 S. Mourdikoudis, R. M. Pallares and N. T. Thanh, *Nanoscale*, 2018, **10**, 12871-12934.
- 3 D. M. Mitrano, A. Barber, A. Bednar, P. Westerhoff, C. P. Higgins and J. F. Ranville, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1131-1142.
- 4 R. Thomas, *Spectroscopy*, 2001, **16**, 38-42.
- 5 C. D. Amaral, R. S. Amais, L. L. Fialho, D. Schiavo, T. Amorim, A. R. A. Nogueira, F. R. Rocha and J. A. Nóbrega, *Analytical Methods*, 2015, **7**, 1215-1220.
- 6 N. A. Hanks, J. A. Caruso and P. Zhang, *J. Environ. Manage.*, 2015, **164**, 41-45.
- 7 F. Aureli, M. D'Amato, A. Raggi and F. Cubadda, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 1266-1273.
- 8 E. Bolea-Fernandez, D. Leite, A. Rua-Ibarz, L. Balcaen, M. Aramendía, M. Resano and F. Vanhaecke, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 2140-2152.
- 9 N. Chouhan, *Silver Nanoparticles: Fabrication, Characterization and Applications*, 2018, , 21.
- 10 European Commission Recommendation on the definition of nanomaterial Text with EEA relevance OJ L 275, 2011, , 38-40.
- 11 M. T. Amin, A. A. Alazba and U. Manzoor, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, **2014**.
- 12 X. -. Zhou, J. -. Liu and G. -. Jiang, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**, 3892-3901 (DOI:10.1021/acs.est.6b05539).
- 13 S. Tiquia-Arashiro and D. F. Rodrigues, in *Extremophiles: Applications in Nanotechnology: Biotechnological Applications of Extremophiles in Nanotechnology*, ed. nonymous , 2016, p. 1-193.
- 14 J. Soto-Alvaredo, F. Dutschke, J. Bettmer, M. Montes-Bayón, D. Pröfrock and A. Prange, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 1549-1555.
- 15 Communication from the commission to the european parliament, the council and the european economic and social committee Second Regulatory Review on Nanomaterials, 2012,3.

- 16 van Kesteren, Petra C. E., F. Cubadda, H. Bouwmeester, van Eijkeren, Jan C. H., S. Dekkers, W. H. de Jong and A. G. Oomen, *Nanotoxicology*, 2015, **9**, 442-452 (DOI:10.3109/17435390.2014.940408).
- 17 https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/ASTS_2015_AtomicTour_Fundamentals_Nanoparticle_Analysis_ICP-MS.pdf, (accessed 19.02. 2020).
- 18 R. Thomas, *NY: Marcel Dekker*, 2003, .
- 19 N. Yamada, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, **110**, 31-44.
- 20 A. R. Poda, A. J. Bednar, A. J. Kennedy, A. Harmon, M. Hull, D. M. Mitrano, J. F. Ranville and J. Steevens, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 4219-4225 (DOI:10.1016/j.chroma.2010.12.076).
- 21 J. C. Stern, J. E. Sonke and V. J. M. Salters, *Chem. Geol.*, 2007, **246**, 170-180 (DOI:10.1016/j.chemgeo.2007.09.008).
- 22 R. Malviya, V. Bansal, O. P. Pal and P. K. Sharma, *Journal of global pharma technology*, 2010, **2**, 22-26.
- 23 E. Bolea-Fernandez, L. Balcaen, M. Resano and F. Vanhaecke, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 1660-1679.
- 24 Wilbur, Ed McCurdy Michiko Yamanaka Steve, 2017, .
- 25 E. Bolea-Fernandez, D. Leite, A. Rua-Ibarz, T. Liu, G. Woods, M. Aramendia, M. Resano and F. Vanhaecke, *Anal. Chim. Acta*, 2019, .
- 26 E. Bolea-Fernandez, D. Leite, A. Rua-Ibarz, T. Liu, G. Woods, M. Aramendia, M. Resano and F. Vanhaecke, *Anal. Chim. Acta*, 2019, **1077**, 95-106 (DOI:10.1016/j.aca.2019.05.077).
- 27 E. Bolea-Fernandez, L. Balcaen, M. Resano and F. Vanhaecke, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2015, **407**, 919-929.
- 28 C. D. Amaral, R. S. Amais, L. L. Fialho, D. Schiavo, A. R. A. Nogueira and J. A. Nóbrega, *Microchemical Journal*, 2015, **122**, 29-32.
- 29 T. Suoranta, S. N. Bokhari, T. Meisel, M. Niemelä and P. Perämäki, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, **40**, 559-569.
- 30 B. Klencsár, E. Bolea-Fernandez, M. R. Flórez, L. Balcaen, F. Cuyckens, F. Lynen and F. Vanhaecke, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2016, **124**, 112-119.